

# ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ И КРИСТАЛЛЕ $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ , ЛЕГИРОВАННОМ СТРОНЦИЕМ

Н. С. Семин<sup>1</sup>, И. О. Киняевский<sup>1</sup>, П. А. Данилов<sup>1</sup>, С. И. Кудряшов<sup>1</sup>, А. В. Корибут<sup>1</sup>,  
Е. Е. Дунаева<sup>1</sup>, И. С. Воронина<sup>1</sup>, А. А. Ионин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Поиск и исследование новых нелинейно-оптических материалов для эффективного преобразования частоты и управления характеристиками лазерного излучения является одной из актуальных задач современной науки, мотивированной множеством различных фундаментальных и прикладных задач. Одним из перспективных нелинейно-оптических и лазерных материалов является ортованадат кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  (CVO), сочетающий в себе сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические и люминесцентные свойства [1–5], высокий порог оптического разрушения и широкий диапазон прозрачности. Также кристалл CVO, легированный редкоземельными элементами, представляет интерес, вызванный возможностью его применения в качестве лазерного материала [6, 7].

Уникальной особенностью кристалла CVO является то, что колебательные моды в его спектре спонтанного комбинационного рассеяния сильно уширены. Ширина линии, соответствующая сильнейшей моде  $\nu_1 = 854 \text{ см}^{-1}$  составляет  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$  [8], что на порядок выше характерной ширины в других кристаллах. Это может свидетельствовать о малом времени фазовой релаксации колебательного возбуждения  $T_2$ , и, следовательно, перспективности этого материала для эффективного преобразования ультракоротких (субпикосекундных) лазерных импульсов методом вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Необходимо отметить, что когда длительность лазерного импульса  $t_p$  становится сопоставима или менее времени  $T_2$ , то ВКР происходит в нестационарном режиме, при котором коэффициент усиления уменьшается пропорционально отношению  $t_p/T_2$ . Поскольку типичная величина  $T_2$  находится в пикосекундном диапазоне, то осуществление эффективного ВКР для ультракоротких лазерных импульсов затруднено и остается актуальной, до конца нерешенной, проблемой.

Другая проблема достижения эффективного ВКР для ультракоротких лазерных импульсов связана с сопутствующими, конкурирующими или подавляющими ВКР, нелинейными эффектами. Например, интенсивные ультракороткие лазерные импульсы могут испытывать самофокусировку, фазовую самомодуляцию, нелинейное поглощение, и другие эффекты [9]. Наличие побочных нелинейных эффектов снижает эффективность ВКР преобразования, при этом нелинейное поглощение может приводить не только к ионизации среды и нежелательным потерям энергии лазерного импульса, но и к разрушению самого кристалла. Поэтому качественное и количественное знание механизмов нелинейного поглощения среды (таких, как двухфотонное поглощение) необходимо для разработки эффективных фемтосекундных нелинейно-оптических устройств, в том числе и ВКР преобразователей лазерных импульсов на базе кристалла CVO.

Таким образом, целью этой работы было определение коэффициента двухфотонного поглощения кристалла CVO, а также поиск путей его уменьшения.

## Методика эксперимента

В нашей работе использовалось излучение второй гармоники оптоволоконного лазера на ионах иттербия, излучающего импульсы длительностью 0,3 пс с частотой следования 1 кГц, длина волны  $\lambda = 515 \text{ нм}$ , энергия  $E_{\text{вх}}$  до 3,4 мкДж. Оптическая схема эксперимента представлена на рис. 1. Лазерный импульс фокусировался в образцы кристаллов с помощью линзы с фокусным расстоянием  $f_1 = 90 \text{ мм}$  в пятно радиусом  $\omega_0 = 26 \text{ мкм}$  по уровню  $1/e^2$  (в фокальной плоскости). Выходное из-

лучение собиралось линзой с фокусным расстоянием  $f_2 = 100$  мм и направлялось в измеритель мощности Ophir-3A.

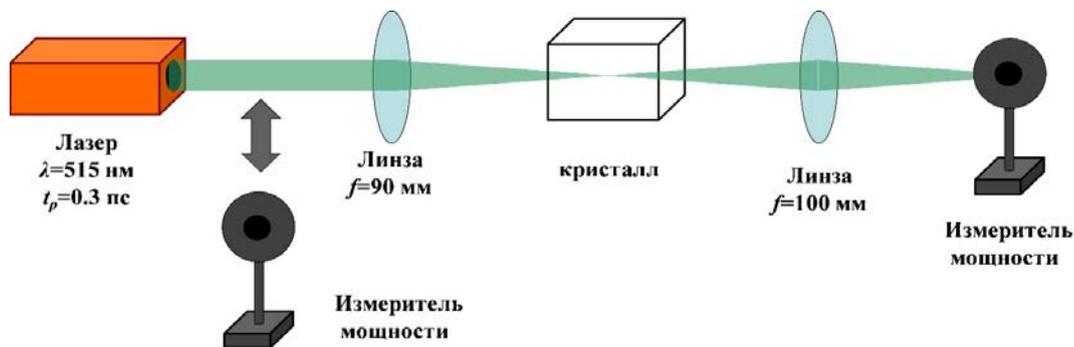


Рис. 1. Оптическая схема эксперимента

В эксперименте производилось измерение средней мощности излучения на входе и на выходе кристалла с помощью измерителя мощности Ophir-3A, энергия лазерного импульса определялась как отношение средней мощности излучения к частоте следования импульсов. Кристаллы CVO были выращены методом Чохральского из расплава на воздухе в ИОФ РАН (Отделение лазерных материалов и фотоники). Образцы длиной  $l = 1,3$  см устанавливались таким образом, что поляризация излучения была либо перпендикулярна, либо параллельна оптической оси кристалла.

Спектры пропускания кристаллов  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  (CVO) и  $\text{Ca}_{2,7}\text{Sr}_{0,3}(\text{VO}_4)_2$  (CSrVO) для различных взаимных ориентаций поляризации излучения и оптической оси кристаллов были измерены при помощи широкополосного источника некогерентного излучения с применением поляризатора излучения (рис. 2). Также на рис. 2 представлен спектр лазерного импульса накачки кристалла.

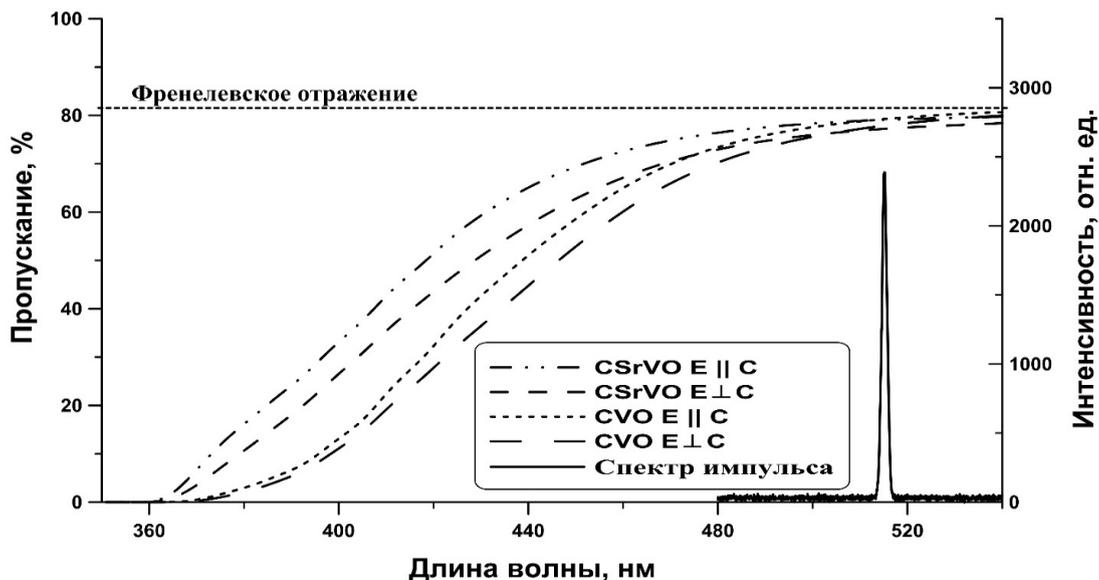


Рис. 2. Спектр пропускания кристаллов CVO и CSrVO для различных ориентаций поляризации излучения и оптической оси кристаллов (см. легенду), спектр импульса падающего излучения

Из рис. 2 видно, что для излучения с длиной волны  $\lambda = 515$  нм, используемого в данной работе, пропускание кристаллов находится на уровне, близком к потерям только на френелевское отражение от их граней. Коэффициент линейного поглощения  $\alpha$  для кристаллов, определенный из спектра пропускания, составляет не более  $0,05 \text{ см}^{-1}$ . Величина линейного поглощения в образцах оказалась менее 5 %, что сопоставимо с точностью измерителя мощности Ophir-3A, поэтому в эксперименте линейным поглощением излучения с длиной волны 515 нм можно пренебречь.

Уменьшение интенсивности излучения вследствие линейного и двухфотонного поглощения в кристалле описывается формулой:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2, \quad (1)$$

где  $I$  – интенсивность излучения,  $\alpha$  – коэффициент линейного поглощения,  $\beta$  – коэффициент двухфотонного поглощения. Таким образом, измеряя зависимость интенсивности/энергии лазерного импульса на выходе из среды от интенсивности/энергии лазерного импульса на входе в среду можно определить коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta$ .

Но в соответствии со спектральной зависимостью пропускания кристаллов (Рис. 2) коэффициент линейного поглощения для кристаллов  $\alpha$  составляет менее  $0,05 \text{ см}^{-1}$ , и, как отмечалось выше, в нашем случае для кристаллов длиной  $1,3 \text{ см}$  линейным поглощением можно пренебречь, тогда уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{dI}{dz} = -\beta I^2. \quad (2)$$

Решение данного уравнения имеет вид:

$$I_{\text{вых}} = \frac{I_{\text{вх}}}{1 + \beta I_{\text{вх}} L}, \quad (3)$$

где  $I_{\text{вх}}$  – интенсивность излучения на входе в кристалл,  $I_{\text{вых}}$  – интенсивность излучения на выходе из кристалла,  $L$  – длина взаимодействия.

Формула (3) не учитывает распределение интенсивности в лазерном пучке. В эксперименте используется лазерный импульс с гауссовым распределением интенсивности. Поэтому наличие поперечного и продольного распределения интенсивности лазерного пучка в кристалле может привести к ошибке в определении коэффициента двухфотонного поглощения. Учет поперечной и продольной формы пучка осуществлялся следующим образом. Длина перетяжки Гауссова пучка определяется по формуле:

$$b = \frac{2\pi\omega_0^2 n}{\lambda}, \quad (4)$$

где  $\omega_0$  – радиус перетяжки по уровню интенсивности  $1/e^2$  от максимальной,  $\lambda$  – длина волны излучения.

Для наших экспериментальных параметров длина перетяжки составила  $b = 1,5 \text{ см}$ , что больше длины образцов кристаллов ( $1,3 \text{ см}$ ), поэтому, изменением радиуса пучка вдоль кристалла можно пренебречь. Необходимо отметить, что при подготовке экспериментальной схемы фокусное расстояние линзы было выбрано именно из этого условия - чтобы длина перетяжки превышала длину кристалла.

Поскольку интенсивность лазерного излучения в центре пучка больше, чем на «хвостах», то и двухфотонное поглощение проявляется для них в различной степени. Учёт поперечного распределения интенсивности в пучке, осуществлялся следующим образом. На входе в кристалл лазерный пучок в поперечном направлении считался Гауссовой формы, интенсивность которого распределена по следующему закону:

$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right), \quad (5)$$

где  $I_0$  – интенсивность пучка в максимуме,  $r$  – расстояние от оси.

При этом интенсивность  $I$  и энергия  $E$  лазерного импульса, измеряемая в эксперименте, связаны следующим соотношением (с учетом потерь на френелевское отражение от передней грани кристалла):

$$I = \frac{2E}{t_p \pi \omega_0^2}, \quad (6)$$

где  $t_p$  – длительность импульса.

Для учета поперечного распределения интенсивности пучок был разбит на кольца толщиной  $dr$ , в пределах которых интенсивность  $I(r)$  считалась постоянной (интенсивность излучения для каждого кольца определялась по формуле (5)). Интенсивность излучения на выходе из кристалла рассчитывалась по формуле (3) для каждого кольца по отдельности. Затем полная энергия лазерного импульса на выходе из кристалла определялась путем интегрирования интенсивности по всем кольцам:

$$E_{\text{вых}} = t_p \int_0^{\infty} I_{\text{вых}}(r) \cdot 2\pi r dr. \quad (7)$$

Расчет коэффициента двухфотонного поглощения производился в программной среде Mathcad. Варьируя параметр  $\beta$ , подбиралось наилучшее согласие экспериментальной и расчётной зависимости пропускания кристалла от энергии лазерного импульса, падающего на кристалл.

### Результаты эксперимента

Для определения коэффициента двухфотонного поглощения было измерено пропускание кристаллов в зависимости от энергии лазерного импульса на входе в кристалл CVO и кристалл CSrVO. Оптическая ось кристаллов была параллельна поляризации лазерного излучения. Экспериментальные результаты представлены на рис. 3 черными и белыми точками, соответственно. На рис. 3 и последующих рисунках ошибка измерения отмечена для одной точки из каждой серии измерений, при этом относительная погрешность для других точек была такой же.

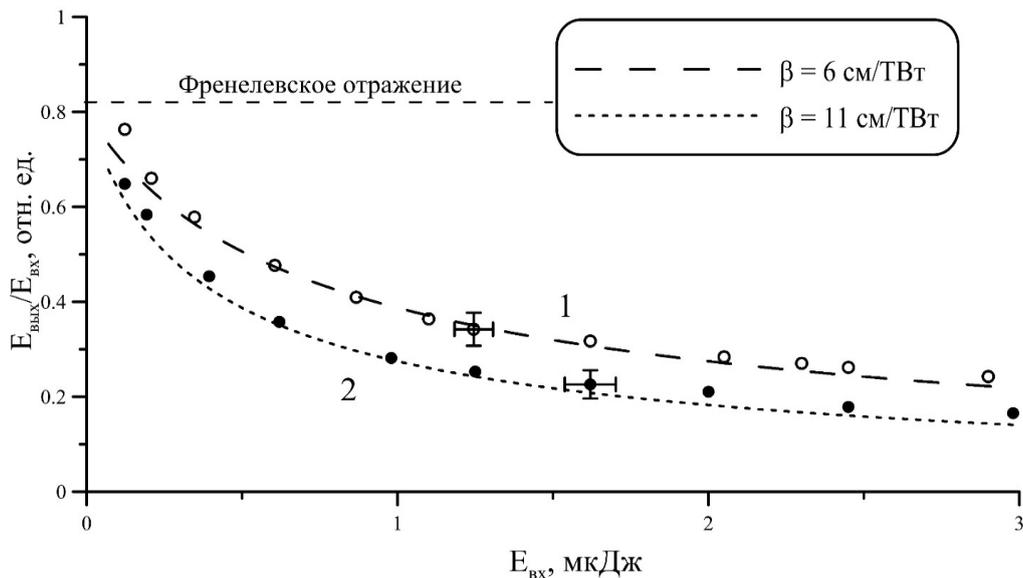


Рис. 3. Зависимости пропускания кристаллов от энергии лазерного импульса на входе (поляризация излучения параллельна оптической оси кристаллов); 1 –  $\text{Ca}_{2,7}\text{Sr}_{0,3}(\text{VO}_4)_2$ , 2 –  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

Из рис. 3 видно, что при повышении энергии лазерного импульса на входе в кристалл пропускание кристаллов резко снижается, что свидетельствует о наличии нелинейного поглощения. На Рис. 3 также представлены рассчитанные зависимости пропускания кристаллов от энергии лазерного импульса, при параметрах  $\beta$ , наилучшим способом описывающих экспериментальные данные. Определенный таким образом коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta$  составил  $(11 \pm 2)$  см/ТВт и  $(6 \pm 1)$  см/ТВт для кристаллов CVO и CSrVO, соответственно. Коэффициент двухфотонного поглощения для легированного стронцием кристалла оказался в  $\sim 2$  раза ниже. Анализ характеристик кристаллов показал, что это связано с тем, что при легировании кристалла ортованадата кальция ионами стронция его спектр пропускания смещается в коротковолновую сторону (см. рис. 2), что свидетельствует об увеличении ширины запрещенной зоны кристалла, следствием чего является уменьшение вероятности двухфотонного поглощения.

Необходимо отметить, что измеренный коэффициент двухфотонного поглощения кристалла CVO для импульсов длительностью 0,3 пс и длиной волны 515 нм, оказался на порядок меньше, чем для лазерных импульсов длительностью 36 пс и длиной волны 523,5 нм, измеренный в работе [10]. Возможной причиной может являться существенный вклад лавинной ионизации в процесс нелинейного поглощения для «длинных» 36 пс лазерных импульсов, использованных в [10]. Для выяснения вклада лавинной ионизации на нелинейное поглощение в кристалле CVO необходимо дополнительное исследование с применением лазерных импульсов различной длительности, варьруемой в субпикосекундном-пикосекундном диапазоне.

Аналогичные экспериментальные измерения проведены для различных ориентаций кристаллов: когда оптическая ось параллельна, либо перпендикулярна поляризации излучения. Результаты измерений для кристалла CSrVO представлен на рис. 4.

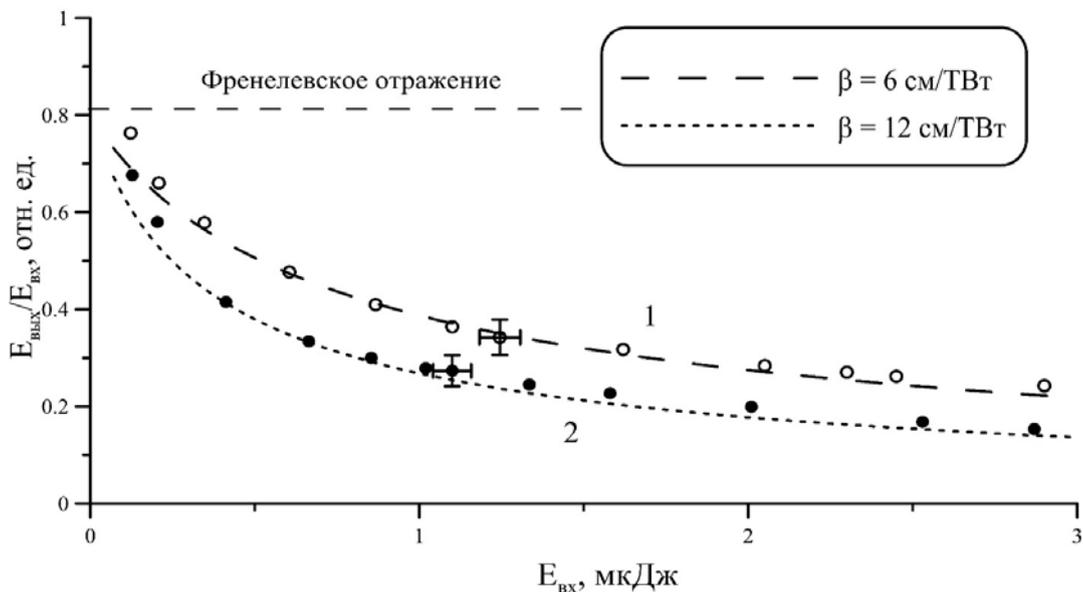


Рис. 4. Зависимость пропускания  $\text{Ca}_{2,7}\text{Sr}_{0,3}(\text{VO}_4)_2$  от энергии лазерного импульса на входе в кристалл (1 – поляризация излучения параллельна оптической оси кристалла; 2 – поляризация излучения перпендикулярна оптической оси кристалла)

Коэффициент двухфотонного поглощения кристалла CSrVO составил  $\beta = (12 \pm 2)$  см/ТВт для случая, когда поляризация излучения была перпендикулярна оптической оси кристалла, и  $\beta = (6 \pm 1)$  см/ТВт для случая, когда поляризация излучения была параллельна оптической оси кристалла. Для кристалла CVO они составили  $\beta = (25 \pm 4)$  см/ТВт и  $\beta = (11 \pm 2)$  см/ТВт, соответственно.

Для кристалла наименьшее поглощение излучения наблюдалось в случае, когда поляризация излучения была параллельна оптической оси кристаллов. В анизотропных средах, таких как CVO кристалл, где существуют выделенные направления, свойства кристалла различаются для различных направлений, следовательно, двухфотонное поглощение может зависеть от ориентации кристалла в поле излучения и поляризации излучения [11]. Однако в нашем случае разница между коэффициентом двухфотонного поглощения для различных ориентаций кристалла составила  $\sim 2$ , что не может быть объяснено только лишь различием в ширине запрещенной зоны для разных направлений, поскольку согласно спектрам пропускания кристаллов (рис. 2) ширина запрещенной зоны изменяется слабо при смене поляризации излучения. Поэтому для корректного объяснения наблюдаемого эффекта требуется более глубокое исследование свойств этого материала: подвижности электронов и дырок; зонной структуры кристаллов; разрешенных и запрещенных переходов, аналогичное исследованию, представленному в работе [11] для других кристаллов.

## Заключение

Коэффициенты двухфотонного поглощения  $\beta$  для кристаллов  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_{2,7}\text{Sr}_{0,3}(\text{VO}_4)_2$  составили:  $\beta = (11 \pm 2)$  см/ТВт и  $\beta = (6 \pm 1)$  см/ТВт для случая параллельной ориентации оптической оси к поляризации излучения;  $\beta = (25 \pm 4)$  см/ТВт и  $\beta = (12 \pm 2)$  см/ТВт для случая перпендикулярной ориентации оптической оси к поляризации излучения, соответственно. Обнаружено, что для случая, когда поляризация лазерного излучения параллельная оптической оси, коэффициент двухфотонного поглощения в 2 раза меньше, чем для случая, когда они перпендикулярны. Кроме того, обнаружено, что легирование кристалла ионами стронция на уровне 10 % снижает коэффициент двухфотонного поглощения в  $\sim 2$  раза, вследствие увеличения ширины запрещенной зоны. Таким образом, наименьшее двухфотонное поглощение наблюдалось для кристалла  $\text{Ca}_{2,7}\text{Sr}_{0,3}(\text{VO}_4)_2$  с оптической осью, ориентированной параллельно поляризации лазерного излучения. Полученные результаты могут быть использованы для снижения нежелательных потерь в ВКР преобразователях ультракоротких лазерных импульсов на базе кристалла  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10068, <https://rscf.ru/project/22-79-10068/>.

## Список литературы

1. Deyneko D. V., Petrova D. A., Aksenov S. M., Stefanovich S. Y., Baryshnikova O. V., Fedotov S. S., Lazoryak B. I. // *CrystEngComm*. – 2019. – Т. 21. – №. 8. – С. 1309–1319.
2. Stefanovich S. Y., Petrova D. A., Morozov V. A., Fortalnova E. A., Belov D. A., Deyneko D. V., Lazoryak B. I. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 735. – С. 1826–1837.
3. Dorbakov N. G., Baryshnikova O. V., Morozov V. A., Belik A. A., Katsuya Y., Tanaka M., Lazoryak B. I. // *Materials & Design*. – 2017. – Т. 116. – С. 515–523.
4. Lin H. Y., Chang W. F., Chu S. Y. // *Journal of luminescence*. – 2013. – Т. 133. – С. 194–199.
5. Lin H. Y., Fang Y. C., Huang X. R., Chu S. Y. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Т. 93. – №. 1. – С. 138–141.
6. Ivleva L. I., Dunaeva E. E., Voronina I. S., Doroshenko M. E., Papashvili A. G., Sulc J., Jelinkova H. // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – Т. 513. – С. 10–14.
7. Doroshenko M. E., Papashvili A. G., Voronina I. S., Ivleva L. I., Sulc J., Kratochvíl J., Jelinkova H. // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Т. 205. – С. 482–486.
8. Zverev P. G., Karasik A. Y., Basiev T. T., Ivleva L. I., Osiko V. V. // *Quantum Electronics*. – 2003. – Т. 33. – №. 4. – С. 331.
9. Orlovich V. A., Malakhov Y. I., Popov Y. M., Busko D. N., Danailov M. B., Demidovich A. A., Chulkov R. V. // *Laser Physics Letters*. – 2012. – Т. 9. – №. 11. – С. 770.
10. Chunaev D. S., Dunaeva E. E., Kravtsov S. B., Voronina I. S., Zverev P. G. // *The European Conference on Lasers and Electro-Optics*. – Optical Society of America, 2021. – С. 12.
11. Бредихин В. И., Галанин М. Д., Генкин В. Н. Двухфотонное поглощение и спектроскопия // *Успехи физических наук*. – 1973. – Т. 110. – №. 5. – С. 3–43.